

3/3,DS,BA/4

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012388546

WPI Acc No: 1999-194653/199917

XRAM Acc No: C99-057312

XRPX Acc No: N99-142923

Radiation-sensitive composition - contains film-forming resin producing acid on exposing

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11038604	A	19990212	JP 97189479	A	19970715	199917 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97189479 A 19970715

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 11038604 A 15 G03F-007/004

Abstract (Basic): JP 11038604 A

A radiation-sensitive composition contains a film-forming resin, bisulphonyldiazomethane compound (BSDC) which produces an acid on exposing. The BSDC is a compound of formula (I-A1), (I-A2) or (I-A3). The film-forming resin is a hydroxy(methyl)styrene (HMS) copolymer which contains 30-90 mol.% of at least hydroxy(meth)styrene and 10-60 mol.% of HMS protected with an acid-releasable group of formula (II-1) or (II-2) and has weight average molecular weight (Mw) of 2000-70,000. In the formulae: R1 and R3 = optionally substituted aliphatic alkyl; R2 = halogen, optionally substituted alkoxy, nitro, cyano, nitrile or amide; R4-R6 = optionally substituted alkyl, halogen, optionally substituted alkoxy, nitro, cyano, nitrile or amide; R7 = optionally substituted alkoxy; and R8-R10 = H, halogen, optionally substituted alkoxy, optionally substituted alkyl, nitro, cyano, nitrile or amide. In (II-1) and (II-2): X1-X5 = H, 1-4C alkyl or alkoxy; X1 and X3 may combine to form rings; and X6 = 1-10C alkyl.

USE - The radiation-sensitive composition is used for forming a semiconductor integrated circuit.

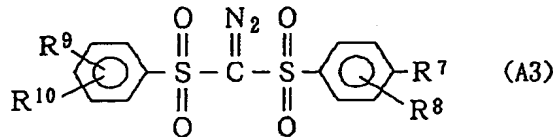
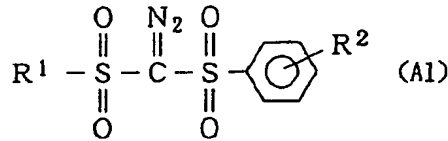
ADVANTAGE - The radiation-sensitive composition has good sensitivity, definition and thermoresistance.

Dwg.0/0

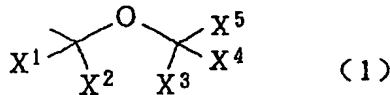


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塗膜形成性樹脂、露光により酸を発生するビススルホニルジアゾメタン化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物において、ビススルホニル



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は置換されていても良い脂肪族アルキル基を表わし、 $R^3$  はハロゲン原子、置換されていても良いアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ニトリル基又はアミド基を表わし、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立に置換されていても良いアルキル基、ハロゲン原子、置換されていても良いアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ニトリル基又はアミド基を表わし、 $R^7$  は置換されていても良いアルコキシ基、 $R^8 \sim R^{10}$  はそれぞ



(式中、 $X^1 \sim X^5$  は独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシ基であり、 $X^1$  と  $X^3$  は結合して環を形成しても良い。 $X^5$  は炭素数1～10のアルキル基を表わす。) で表わされる基で保護されたヒドロキシ(メチル)スチレン10～60モル%を含有し、重量平均分子量(Mw)が2000～70000のヒドロキシ(メチル)スチレン共重合体であることを特徴とする感放射線性組成物。

【請求項2】 ヒドロキシ(メチル)スチレン共重合体のヒドロキシ基の保護基が一般式(1)で表わされる基であることを特徴とする請求項1に記載の感放射線性組成物。

【請求項3】 ヒドロキシ(メチル)スチレン共重合体のヒドロキシ基の保護基がエトキシエチル基であることを特徴とする請求項2に記載の感放射線性組成物。

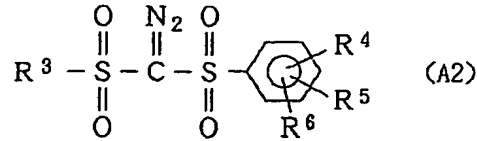
【請求項4】 一般式(A1)に於ける  $R^1$  及び一般式(A2)に於ける  $R^3$  が置換されていても良い脂環式アルキル基であることを特徴とする請求項1～3記載の感放射線性組成物。

【請求項5】 ビススルホニルジアゾメタン化合物が一般式(A1)で表わされ、かつ  $R^2$  がハロゲン原子又は置換されても良い炭素数1から4のアルコキシ基であることを特徴とする請求項4記載の感放射線性組成物。

【請求項6】  $R^1$  が非置換の炭素数5又は6の脂環式アルキル基であることを特徴とする請求項5記載の感放

ジアゾメタン化合物が下記一般式(A1)～(A3)で表わされる化合物であり、

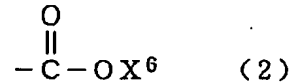
## 【化1】



れ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルキル基、ニトロ基、シアノ基、ニトリル基又はアミド基を表わす。)

塗膜形成性樹脂が少なくともヒドロキシ(メチル)スチレン30～90モル%と酸により脱離する下記一般式(1)又は(2)

## 【化2】



射線性組成物。

【請求項7】  $R^2$  の置換位置がオルト位であることを特徴とする請求項5又は6に記載の感放射線性組成物。

【請求項8】 ビススルホニルジアゾメタン化合物が一般式(A2)で表わされ、かつ  $R^3$  が非置換の炭素数5又は6の脂環式アルキル基であることを特徴とする請求項4記載の感放射線性組成物。

【請求項9】 ビススルホニルジアゾメタン化合物が一般式(A3)で表わされ、かつ  $R^8 \sim R^{10}$  が水素、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基またはフッ素原子であることを特徴とする請求項1～3に記載の感放射線性組成物。

【請求項10】  $R^1$  が炭素数1～4のアルコキシ基であることを特徴とする請求項9に記載の感放射線性組成物。

【請求項11】  $R^3$  がp位の炭素数1～4のアルコキシ基であることを特徴とする請求項10に記載の感放射線性組成物。

【請求項12】  $R^8$  及び  $R^9$  が水素原子であることを特徴とする請求項11に記載の感放射線性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

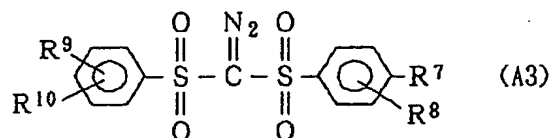
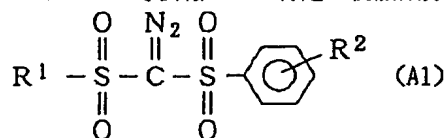
【発明の属する技術分野】 本発明は一般に放射線に感応する感放射線性組成物に関するものであり、詳しくは半導体集積回路を作成するレジストとして好適な感放射性

組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】半導体集積回路の高集積度化は、一般に言われるように 3 年間に 4 倍のスピードで進行し、例えばダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー (DRAM) を例にとれば、現在では、16Mビットの記憶容量を持つものの本格生産が開始されている。それにともない集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々きびしくなっている。例えば、16MビットDRAMの生産には、0.5μmレベルのリソグラフィ技術が必要とされ、更に高集積度化の進んだ64MDRAMでは0.35μmレベルのリソグラフィ技術が必要とされている。これにともない、それぞれのリソグラフィレベルに対応できるレジストの開発が切望されている。

【 0 0 0 3 】超微細化が進んでいる今日ではレジストの露光に用いられる波長も、水銀灯の i 線 (365nm) から KrF エキシマレーザ光 (248nm) へと短波長化が進んでおり、このような短波長露光に適したポジ型レジストとして、化学増幅型ポジ型フォトレジストが種々提案されている。化学増幅型レジストとは、放射線 (紫外線、遠紫外線、X線、例えば電子線のような荷電粒子線等) の照射により発生した酸の触媒作用により放射線照射部の現像液に対する溶解性を制御するレジストであり、酸発生剤と酸触媒反応によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大するような化合物を含有する。このような化学増幅型ポジ型フォトレジストに特有の問題として、露光と露光後バーク (ポスト・エクスポージャー・バーク) との間の引置き時間に対する安定性の問題、すなわち、露光とポスト・エクスポージャー・バークとの間に時間が空くと発生した酸の拡散に由来するパターン寸法の変動の問題がある。これを解決する技術として特開平 5 - 2 4 9 6 8 2 号公報には、特定の樹脂成分を



【 0 0 0 8 】 (式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は置換されていても良い脂肪族アルキル基を表わし、R<sup>3</sup> はハロゲン原子、置換されていても良いアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ニトリル基又はアミド基を表わし、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に置換されていても良いアルキル基、ハロゲン原子、置換されていても良いアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ニトリル基又はアミド基を表わし、

含むレジスト材料が、又、好適な酸発生剤として特定化合物が示されている。具体的には、エトキシエチル基を有するポリヒドロキシスチレンとビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタンを含むレジスト等が開示されている。

【 0 0 0 4 】一方、半導体集積回路を作成する工程においては従来よりレジストに対して耐熱性が良好であることが求められているが、我々の検討の結果、前述の公知のレジスト材料は耐熱性においては不十分であることが判った。耐熱性が劣るとエッチング工程でパターンの変形が起こるため、基板に形成される線幅等を所望の寸法通り加工できなくなり、不都合が生じる。より高集積な半導体集積回路を作成するために、高性能の感放射線塗布組成物の開発が鋭意行われているが使用するプロセス側から要求されている本質的な高解像等の性能に加え感度、耐熱性、パターン形状、塗布膜の均一性等の性能をバランス良く満たすことは難しいことであった。

【 0 0 0 5 】

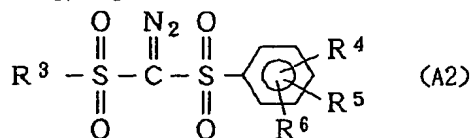
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決した放射線を用いたハーフミクロンリソグラフィに対応できる高解像度を有する感放射線性塗布組成物を提供することである。本発明の他の目的は化学増幅型レジストにおいて感度及び耐熱性が良好な感放射線性塗布組成物を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、塗膜形成性樹脂、露光により酸を発生するビススルホニルジアゾメタン化合物を含有することを特徴とする感放射線性組成物において、ビススルホニルジアゾメタン化合物が下記一般式 (A1) ~ (A3) で表わされる化合物であり、

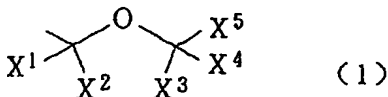
【 0 0 0 7 】

【化 3】



R<sup>1</sup> は置換されていても良いアルコキシ基、R<sup>8</sup> ~ R<sup>10</sup> はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換されていても良いアルコキシ基、置換されていても良いアルキル基、ニトロ基、シアノ基、ニトリル基又はアミド基を表わす。) 塗膜形成性樹脂が少なくともヒドロキシ (メチル) スチレン 30 ~ 90 モル%と酸により脱離する下記一般式

(1) 又は (2)  
[0009]



【0010】(式中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^5$  は独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはアルコキシ基であり、 $\text{X}^1$  と  $\text{X}^3$  は結合して環を形成しても良い。 $\text{X}^6$  は炭素数1~10のアルキル基を表わす。) で表わされる基で保護されたヒドロキシ(メチル)スチレン10~60モル

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる塗膜形成性樹脂(以下、ベース樹脂という)は、一般的にはアルカリ可溶性樹脂であり、均一な感放射線性層を形成させる機能と共に、アルカリ現像液に対する感放射線性層の溶解性を未露光部分は不溶性、露光部分は可溶性になるように感放射線性層の溶解性を調整、さらには、画像再現性や耐熱性を向上させる機能を有する。

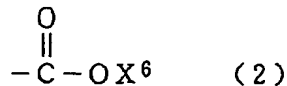
【0012】該ベース樹脂としては、ヒドロキシ(メチル)スチレンと少なくとも前記一般式(1)又は(2)で表わされる基で保護されたヒドロキシ(メチル)スチレンをそれぞれ含有するヒドロキシ(メチル)スチレン共重合体である。尚、本発明に於て、ヒドロキシ(メチル)スチレンは、ヒドロキシスチレン又はヒドロキシメチルスチレンを表わす。

【0013】該ヒドロキシ(メチル)スチレンとしては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、*m*-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン等を挙げることが出来、好ましくは、*o*-、*m*-又は*p*-のヒドロキシスチレンが好ましく、さらに好ましくは、*p*-ヒドロキシスチレンである。

【0014】該式(1)又は式(2)で表わされる保護基のうち、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^5$  がアルキル基またはアルコキシル基である場合は、炭素数が1~3が好ましく、さらに好ましくは1~2であり、 $\text{X}^6$  がアルキル基を表わす場合は炭素数が、1~6が好ましく、さらに好ましくは3~5である。特にエトキシエチル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基が好ましい。

【0015】該ヒドロキシ(メチル)スチレン共重合体に含有しているヒドロキシ(メチル)スチレンと一般式(1)又は(2)で表わされる基で保護されたヒドロキシ(メチル)スチレンの共重合比は、ヒドロキシ(メチル)スチレンが30~90、好ましくは50~80モル

【化4】



%であり、保護されたヒドロキシ(メチル)スチレンが10~60、好ましくは20~50モル%である。

【0016】該ヒドロキシ(メチル)スチレンの共重合比が著しく低いと、感放射線性層、露光部分の抜け不良(現像溶解性不良)を起こし、反対にヒドロキシ(メチル)スチレンの共重合比が著しく高いと、未露光部分の膜減りを生じ易くなる。また、保護基を有するヒドロキシ(メチル)スチレンの共重合比が著しく低くなると、未露光部分の膜減り、画像再現性の低下を起こし、反対に著しく高くなると感度の低下、抜け不良を起こす。

【0017】本発明のヒドロキシ(メチル)スチレン共重合体には、ヒドロキシ(メチル)スチレン或いは保護基を有するヒドロキシ(メチル)スチレンの他に、他の共重合モノマーを含有させることが出来る。該共重合モノマーとしては、例えば特開平6-16111、特開平5-262699、特開平6-273934号各公報等に記載の置換スチレン単位、特開平5-107761、特開平5-210240に記載の(メタ)アクリル酸誘導体単位等を含有することができる。該共重合モノマーの共重合率は0~50モル%であり、好ましくは0~20モル%である。

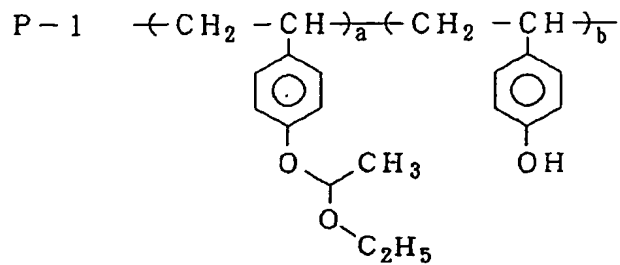
【0018】また、本発明のヒドロキシ(メタ)スチレン共重合体の構成単位中のベンゼン骨格を水素添加反応により還元してシクロヘキサン骨格とすることで、エキシマー光線(248nm)等のディープUV光領域の吸収を低下させること即ち、露光光源に対して内部フィルター効果を低減させることができる。本発明のヒドロキシ(メタ)スチレン共重合体は、各共重合モノマーをラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤またはカチオン重合開始剤の存在下で重合し得ることができる。また保護基を付加させる前のヒドロキシ(メチル)スチレン共重合体をあらかじめ共重合させた後、該ヒドロキシ(メチル)スチレン共重合の水酸基の一部を酸触媒により保護基を付加させることにより目的のヒドロキシ(メチル)スチレン共重合体を得ることもできる。

【0019】該ヒドロキシ(メチル)スチレン共重合体の重量平均分子量(Mw)は、2000~70000、好ましくは3000以上60000以下、さらに好ましくは5000以上40000以下である。該分子量が著しく低いと十分な塗膜が得られず耐熱性が低下する、或いは、感放射線性層のアルカリ溶解性が過多により感放射線性層の未露光部分の膜べりを生じやすく、また反対に分子量が著しく高いと露光部分のアルカリ溶解性が低くなり、露光部分の抜け不良、画像再現性の低下が生じやすくなる。このようなヒドロキシ(メタン)スチレン

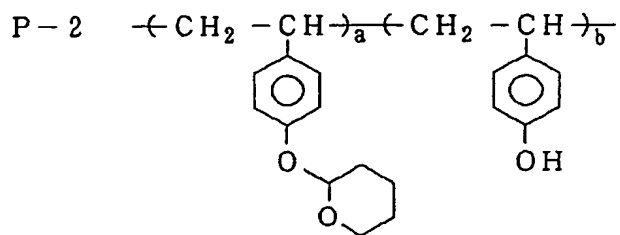
共重合体の具体的な例としては、例えば、

【表 1】

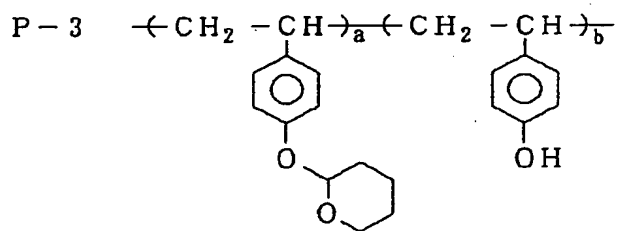
【 0 0 2 0 】

 $a : b = 35 : 65$  モル比

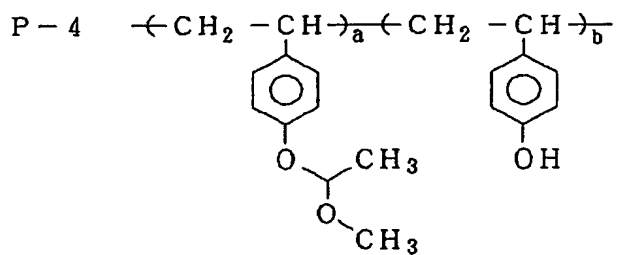
Mw 15000

 $a : b = 35 : 65$  モル比

Mw 15000

 $a : b = 40 : 60$  モル比

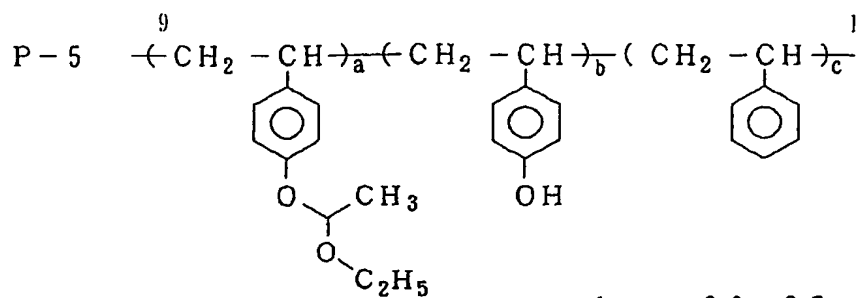
Mw 8000

 $a : b = 40 : 60$  モル比

Mw 20000

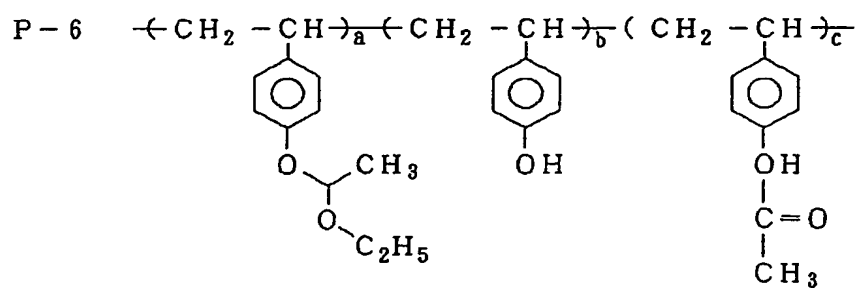
【 0 0 2 1 】

【表 2】



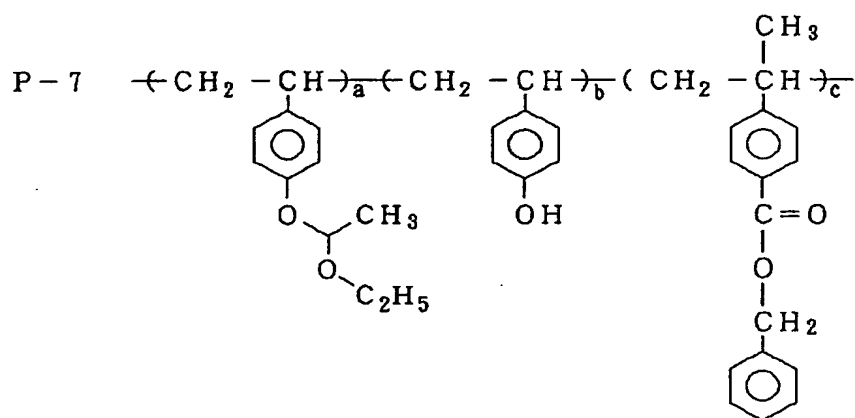
a : b : c = 30 : 65 : 5 モル比

Mw 10000



a : b : c = 30 : 65 : 5 モル比

Mw 10000

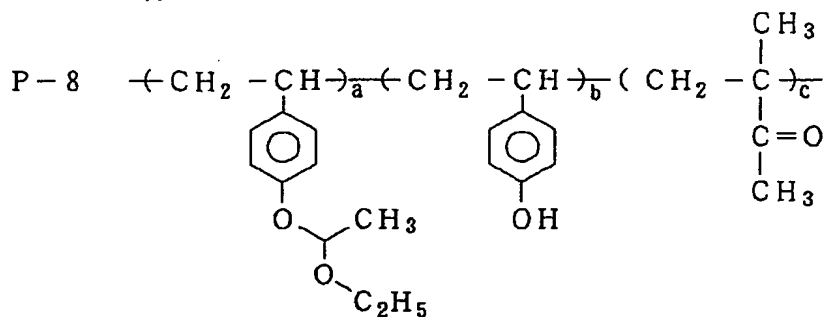


a : b : c = 30 : 65 : 5 モル比

Mw 15000

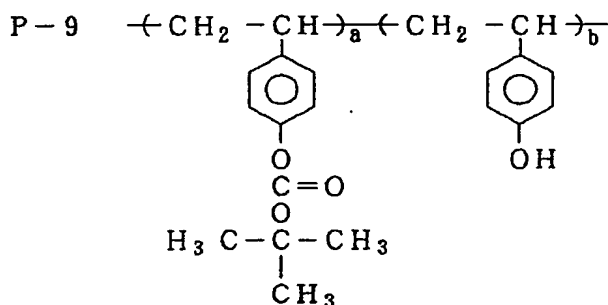
11

12



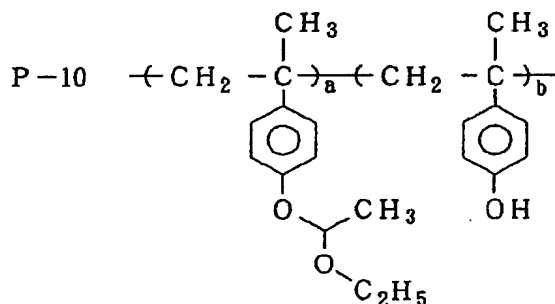
a : b : c = 30 : 63 : 7 モル比

Mw 20000



a : b = 30 : 70 モル比

Mw 20000



a : b = 30 : 70 モル比

Mw 10000

【0023】等を挙げることが出来る。尚、前述のベース樹脂は単独もしくは、2種以上を混合しても使用できる。該ベース樹脂の配合率、感放射線性層の全固形分に対して、60～99.9重量%、好ましくは70～99.5重量%、さらには80～99重量%が好ましい。本発明は、露光により酸を発生するビススルホニルジアゾメタン化合物として前記の式(A1)～(A3)で表わされる化合物を含むことを特徴とする発明である。

【0024】一般式(A1)～(A3)に於けるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>で表わされる置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキル基及び炭素数3～10の脂環式アルキル基が挙げられ、置換基としてはハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基等が挙げられる。R<sup>1</sup>及びR<sup>3</sup>は、好ましくは非置換の炭素数5又は6の脂環式アルキル基である。R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>で表わされるハロゲン原子としては、

フッ素原子であり、置換されていてもよいアルコキシ基としては、トリフルオロメトキシ、トリクロロメトキシ、トリブロメトキシ、ペンタフルオロエトキシ等のハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。置換基R<sup>2</sup>としては、好ましくはハロゲン原子又は置換されていてもよい炭素数1～4のアルコキシ基である。又、R<sup>2</sup>の置換位置は特に限定されないが、オルト又はパラ位が好ましく、耐熱性感度、解像力の全てのバランスから、特にパラ位が好ましい。また、R<sup>1</sup>は炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、更に、R<sup>3</sup>はp-位の炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、更にR<sup>8</sup>及びR<sup>10</sup>が水素原子であるのが好ましい。

【0025】前記式(1A)で示される化合物の具体例としては、シクロヘキシルスルホニル(2-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(3-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(4-メトキシフ

40

50



エニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (3-トリフルオロメチルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (3-トリフルオロメチルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル 4-トリフルオロメチルスルホニル ジアゾメタン、シクロペンチル 4-トリフルオロメチルスルホニル ジアゾメタン等が挙げられる。前記式 (2 A) で示される化合物の具体例としては、シクロヘキシルスルホニル (1, 3, 5-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (1, 3, 5-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2, 3, 4-トリエチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (1, 3, 5-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロペンチルスルホニル (2, 3, 4-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。中でも、シクロヘキシルスルホニル (1, 3, 5-トリメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタンが挙げられる。

【0026】前記式 (3 A) で示される化合物の具体例としては、4-メトキシフェニルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (4-メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (2-メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-メトキシフェニルスルホニル (4-トリフル

オロメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、4-エトキシフェニルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、2-メトキシ-4-メトキシフェニルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) シアゾメタン等が挙げられる。特にシクロヘキシルスルホニル (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタンが結晶性に優れ合成しやすく好ましい。

【0027】該ビススルホニルジアゾメタン化合物の配合率は感光性層の全固形分に対して 0. 1~20 重量%好ましくは 0. 5~10 重量%さらには 0. 5~5 重量%である。尚、本発明では発明の効果を妨げない範囲であれば他の酸発生剤を 1 種または 2 種以上混合しても構わない。

【0028】適当な酸発生剤としては、露光に用いられる光または電子線によって、酸を発生するものであれば、何でも用いることができるが、具体的には、たとえば、トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、トリス (トリプロモメチル) -s-トリアジン、トリス (ジプロモメチル) -s-トリアジン、2, 4-ビス (トリプロモメチル) -6-p-メトキシフェニル-s-トリアジンなどのハロゲン含有 s-トリアジン誘導体、1, 2, 3, 4-テトラプロモブタン、1, 1, 2, 2-テトラプロモエタン、四臭化炭素、ヨードホルムなどのハロゲン置換パラフィン系炭化水素、ヘキサプロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサプロモシクロドデカンなどのハロゲン置換シクロパラフィン系炭化水素、ビス (トリクロロメチル) ベンゼン、ビス (トリプロモメチル) ベンゼンなどのハロゲン含有ベンゼン誘導体、トリプロモメチルフェニルスルホン、トリクロロメチルフェニルスルホン、2, 3-ジプロモスルホランなどのハロゲン含有スルホン化合物、トリス (2, 3-ジプロモプロピル) イソシアヌレートなどのハロゲン含有イソシアヌレート誘導体、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネートなどのスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートなどのヨードニウム塩、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン

酸ブチル、p-トルエンスルホン酸フェニル、1, 2, 3-トリ(p-トルエンスルホニル)ベンゼン、p-トルエンスルホン酸ベンゾインエステル、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸エチル、メタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリ(メタンスルホニル)ベンゼン、メタンスルホン酸フェニル、メタンスルホン酸ベンゾインエステル、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、トリフルオロメタンスルホン酸ブチル、1, 2, 3-トリ(トリフルオロメタンスルホニル)ベンゼン、トリフルオロメタンスルホン酸フェニル、トリフルオロメタンスルホン酸ベンゾインエステル、などのスルホン酸エステル類、ジフェニルジスルホンなどのジスルホン類、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンなどのスルホンジアジド類、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネートなどのo-ニトロベンジルエステル類、N, N'-ジ(フェニルスルホニル)ヒドラジドなどのスルホンヒドラジド類などが、挙げられる。オルトキノンジアジド基を含む化合物としては、通常、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸等のエステルもしくはアミド等のオルトキノンジアジド系化合物である。これらの酸発生剤の配合率は感放射線性層の全固形分に対して0.01~5重量%、好ましくは0.1~3重量%である。

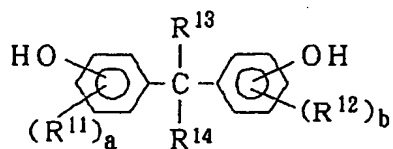
【0029】本発明における感放射線性組成物の溶媒は、前述のベース樹脂、酸発生剤を溶解させ得るものであれば何でも用いることが可能であるが、好ましい溶媒としては2-ヘキサノン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、ジエチルオキサレート、ビル

ビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチルなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、あるいはさらに芳香族炭化水素を添加したものなどが挙げられる。

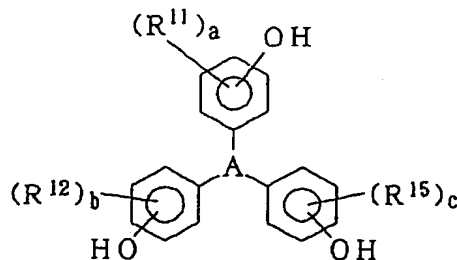
【0030】本発明の感放射線性組成物には本発明の効果を損なわない程度に添加剤を加えることができる。添加剤の例としては溶解抑制剤、界面活性剤、有機酸、アミン化合物等を感放射線性層に0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%の範囲で含有させることができる。溶解抑制剤とはアルカリ現像液に対するアルカリ可溶性樹脂の未露光部の溶解性を制御する化合物で酸触媒作用により脱離する基を有するものであれば低分子化合物でも高分子の樹脂でも良い。好ましくはフェノール性水酸基やカルボキシル基等の酸性官能基の水素原子を酸触媒作用により脱離する基で保護した化合物である。低分子化合物の例としてはビスフェノール誘導体、トリスフェノール誘導体等のフェノール性化合物に代表されるような下記式(3)あるいは(4)が挙げられる。

【0031】

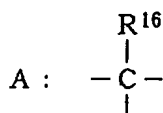
【化5】



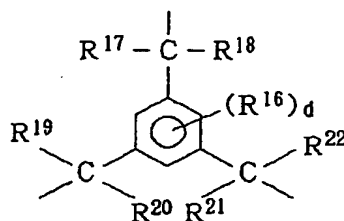
( 3 )



( 4 )



又は



【 0 0 3 2 】 ( 式 中 、  $R^{11}$  、  $R^{12}$  、  $R^{13}$  、  $R^{14}$  および  $R^{15}$  は、各々独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアラルキル基であり、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は独立に0～4の範囲の整数である。また、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ はこれらを含むアルキレン環を形成していてもよい。 $R^{16} \sim R^{22}$ は水素原子、アルキル基であり、 $d$ は独立に0～3の範囲の整数である。)

【 0 0 3 3 】 また、酸触媒作用により脱離する基の構造は基本的に前述の保護基 ( 化 3 ) または保護基 ( 化 4 ) で表わされるが、特に1-エトキシエチルカルボニル基、テトラヒドロピラル基、エトキシエチル基等が好ましい。更に、本発明に用いられる溶解抑制剤は単独もしくは2種以上混合して使用することもできる。有機酸、アミン化合物としては、特開平 9 - 9 0 6 3 9、特開平 9 - 6 0 0 1 号公報に記載のもの等を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】 本発明の感放射線性塗布組成物を用いて半導体基板上にレジストパターンを形成する場合には、通常、上記のような溶媒に溶解した本発明の感放射線性塗布組成物を半導体基板上に塗布し、プリベーク、露光によるパターンの転写、露光後ベーク、現像の各工程を経てフォトリソグとして使用することができる。半導体基板は、通常半導体製造用基板として使用されているものであり、シリコン基板、ガリウムヒ素基板などである。

【 0 0 3 5 】 塗布には通常スピンコーターが使用され、露光には、低圧水銀灯の254nm、エキシマレーザーなどを光源とする157nm、193nm、222nm、248nmの光または電子線などが好適に用いられ、特にエキシマレーザーを光源とするのが有利である。露光の際の光は、単色光でなくブロードであってもよい。また、位相シフト法による露光も適用可能であ

る。

【 0 0 3 6 】 本発明の感放射線性組成物の現像液には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類、エチルアミン、 $n$ -プロピルアミンなどの第1級アミン類、ジエチルアミン、ジ- $n$ -プロピルアミンなどの第2級アミン類、トリエチルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジエチルメチルアミンなどの第3級アミン類、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムハイドロオキシドなどの第4級アンモニウム塩、もしくはこれにアルコール、界面活性剤などを添加したものを使用することができる。本発明の感放射線性組成物は超LSIの製造のみならず一般のIC製造用、マスク製造用、画像形成用、液晶画面製造用、カラーフィルター製造用あるいはオフセット印刷用としても有用である。

【 0 0 3 7 】

【 実施例 】 次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例により何等制約を受けない。

合成例 1 1-エトキシエチル化ポリビニルフェノールの合成

窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた1Lの四つ口フラスコにポリビニルフェノール ( 重量平均分子量 1 7 2 0 0 ) 1 0 0 g とテトラヒドロフラン 5 0 0 mL とを加え溶解させた後、エチルビニルエーテル 3 6 . 0 g を加え、しばらく攪拌し均一な溶液とした。これに、35%塩酸 0 . 5 g を加え、ウォーターバスで40℃に加熱し2時間攪拌を続けた。その後、この反応溶液に28%アンモニア水 5 mL を加え30分間攪拌した。この反応液を純水 9 L 中に滴下して得られた沈殿をろ取した。さらに、この沈殿物をアセトンに溶解させ、その溶液を純水

に滴下し沈殿させることにより目的の樹脂を回収した。回収した樹脂を真空乾燥して、100gの1-エトキシエチル化ポリビニルフェノールを得た。得られた樹脂を重水素化アセトンに溶解し、プロトンNMRスペクトルを測定し、 $\delta$ 値6.2~7.0の芳香族水素のシグナルと $\delta$ 値5.2~5.5のアセタールメチン水素のシグナルとの面積比よりアセタール化率をもとめると35.0%となった。他のポリビニルフェノール共重合体も同様に合成した。

【0038】合成例2 シクロヘキシルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタンの合成

(1) 窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた1Lの四つ口フラスコにパラホルムアルデヒド12.1gとトルエン60gを加え攪拌した後に、濃塩酸120mLを加えた。その後、反応液を40℃に昇温しシクロヘキサントール35.4gのトルエン溶液60gを20分間かけて加えた。滴下終了後、反応液を50℃に保ちながら攪拌した。TLCにより反応終了確認後、水相を廃棄し飽和炭酸ソーダ水溶液でアルカリ性にシクロメチルシクロヘキシルスルフィドのトルエン溶液を得た。

【0039】(2) 4-メトキシベンゼンチオール7.4gを200mLフラスコに入れ、水酸化ナトリウムの5wt%エタノール溶液45.2gを加え攪拌をした。このフラスコを水冷しながら、(1)で得られたクロロメチルシクロヘキシルスルフィドのトルエン溶液27.8gを5分間で滴下した。2時間攪拌後、70℃に昇温

#### 感放射線性層塗布液

ベース樹脂	表-1に記載の樹脂	0.8g
酸発生剤	表-1に記載の化合物	0.016g
添加剤	テトライソプロパノールアミン	0.0016g
溶媒	プロピレングリコールモノメチル	5g

#### エーテルアセテート

【0043】をシリコン基板上に反射防止膜(Brewer Science社製、DUV18)を塗布したウェハにスピンコートし、ホットプレート上で80℃、60秒間ベークし、膜厚0.72 $\mu$ mのレジスト膜とした。この基板上のレジスト膜をニコン社製KrFエキシマーレーザー縮小投影露光装置(NA=0.42)を用いて露光した後、ホットプレート上で120℃、60秒間ベークした。この後、このレジスト膜をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液で1分間現像し、レジスト画像を形成させた。評価は下記の項目について行なった。結果を表-1に示す。

【0044】〔合成難易度の評価〕合成例2と同様の合成を行った反応液中に、生成した目的生成物(ビスルホニルジアゾメタン化合物)の結晶の収率から、合成難易度の評価を行った。

A: 収率50重量%以上の結晶が生成した。

B: 収率20重量%以上、50重量%未満の結晶が生成

してさらに1時間攪拌した。この反応溶液にタングステン酸ナトリウム500mgを加えた後、30%過酸化水素水25gを1時間かけて加え5時間攪拌した。トルエンで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を減圧留去することにより、シクロヘキシルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) メタンを得た。

【0040】(3) (2)で合成したシクロヘキシルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) メタン3.0gをフラスコに入れ、エタノール100mLを加え攪拌した。さらに、この溶液に水酸化ナトリウムの5wt%エタノール溶液8.0gを加え攪拌した。この反応溶液を-5℃から-10℃まで冷却しp-トルエンスルホニルアジド2.0gのエタノール溶液10mLを5分間かけて滴下し、3時間攪拌し静置した。250℃で12hr放置し、目標のシクロヘキシルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタンを得た。

【0041】他のシクロヘキシルスルホニル- (置換フェニルスルホニル) -ジアゾメタンも同様の方法により合成を行った。又、4-メトキシフェニルスルホニル- (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタンは、シクロヘキシルチオールを4-メトキシフェニルチオールに変更した他は同様の方法により合成を行った。

実施例1~8、比較例1~7

下記の感放射線性層塗布液

【0042】

【表4】

した。

C: 収率20重量%未満の結晶が生成した。

D: まったく結晶が発生しなかった。

F: 評価していないことを示す。

【0045】〔感度及び解像度評価〕現像後に得られたレジストパターンを走査電子顕微鏡で観察することにより感度、即ち、0.3 $\mu$ mのラインアンドスペースが1:1に解像している露光量と解像度(限界解像度)を評価した。

F: 評価していないことを示す。

【0046】〔耐熱性評価〕シリコン基板上に限界の解像度の画像を形成させた試料をホットプレート上で140℃および150℃で5分間ベークした。この後に、0.5 $\mu$ mのラインパターンの断面を切り出し、走査電子顕微鏡で観察することにより耐熱性の評価を行った。

A: パターンの角が完全に残っている。

B: パターンの角は残っているが、かなりパターンにテ

ーパーが付いている。

C : パターンの角が部分的に削れてまろくなりはじめている。

D : パターンの角がまったくない。

F : 評価していないことを示す。

【0047】〔現像性〕0.5  $\mu\text{m}$ 、ラインアンドスペースが1 : 1に解像しているパターンを形成させた試料を走査顕微鏡で観測し、露光部の抜け性及び未露光部の膜減りを下記の様に評価した。

(露光部分の抜け性)

A : 露光部分にまったく感光性層の残膜がなかつ

た。

B : 3%未満の露光部分に残膜があった。

C : 3%以上7%未満の残膜があった。

D : 7%以上の残膜があった。

(未露光部の膜減り)

A : まったく膜減りがなかった。

B : 2%未満の膜減りがあった。

C : 2%以上5%未満の膜減りがあった。

D : 5%以上の膜減りがあった。

10 【0048】

【表5】

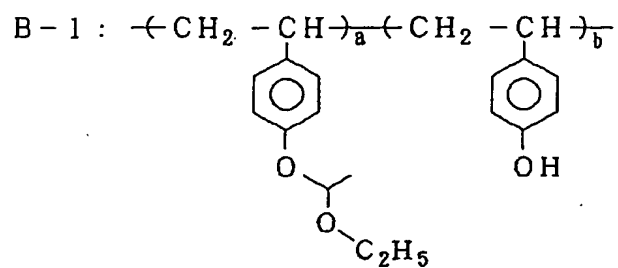
表 - 1

	ベース 樹脂 成	酸発生剤	感 度  $\text{mJ}/\text{cm}^2$	解像度  (Nm)	耐熱性  $140^\circ\text{C}$ $150^\circ\text{C}$	合 成 難易度	現 像 性	
							露光部 の抜け 性	未露光 部の膜 減り
実施例 1	B 2	A 1	25.6	0.28	A/A	A	A	A
実施例 2	B 2	A 2	46.2	0.28	A/C	A	A	A
実施例 3	B 2	A 3	26.8	0.26	A/B	B	A	A
比較例 1	B 2	A 4	60.0	0.28	B/D	F	A	A
比較例 2	B 2	A 5	18.0	0.28	C/D	F	A	A
比較例 3	B 2	A 6	27.0	0.26	D/D	D	A	A
実施例 4	B 1	A 1	20.5	0.27	A/B	A	A	A
実施例 5	B 3	A 1	35.0	0.26	A/A	A	A	A
比較例 4	B 4	A 1	F	F	F	A	D	A
比較例 5	B 5	A 1	F	F	F	A	A	D
比較例 6	B 7	A 1	F	F	F	A	D	A
比較例 7	B 6	A 1	F	F	F	A	A	D
実施例 6	B 2	A 7	20.0	0.26	A/A	A	A	A
実施例 7	B 3	A 3	32.0	0.28	A/A	B	A	A
実施例 8	B 1	A 3	20.5	0.27	A/C	B	A	A

【0049】

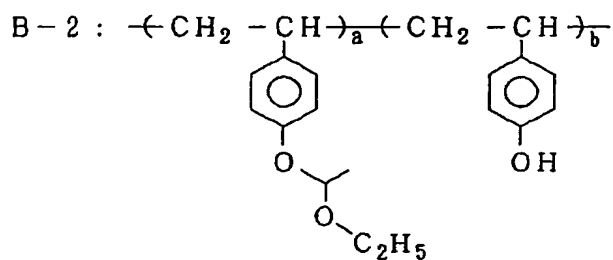
【表6】

23  
〔ベース樹脂〕



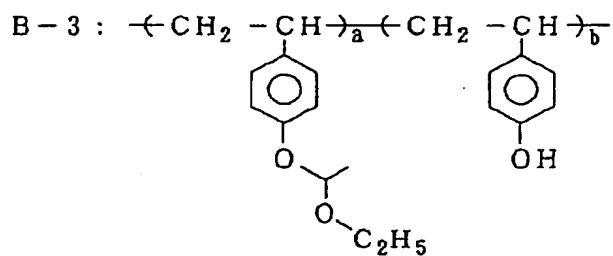
$a : b = 38 : 62$  モル比

Mw 8000



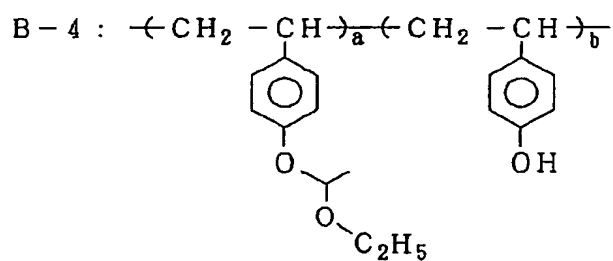
$a : b = 35 : 65$  モル比

Mw 17200



$a : b = 32 : 68$  モル比

Mw 30000

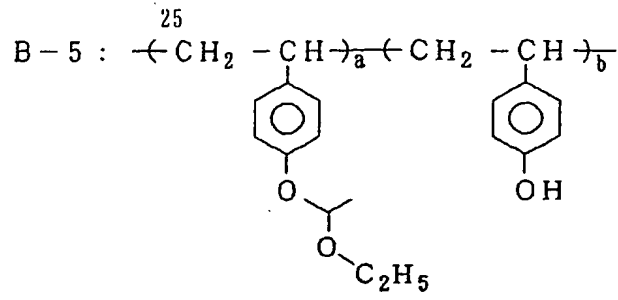


$a : b = 65 : 35$  モル比

Mw 3000

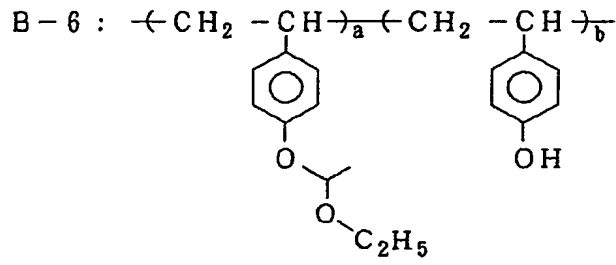
【0050】

【表7】



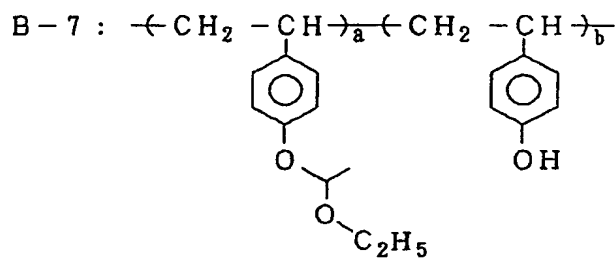
a : b = 8 : 92 モル比

Mw 15000



a : b = 30 : 70 モル比

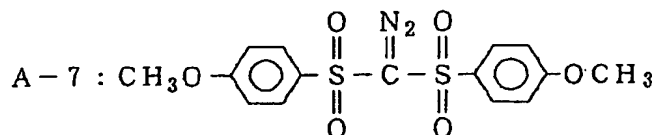
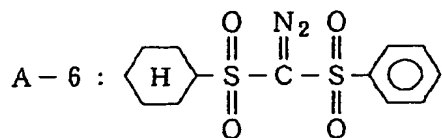
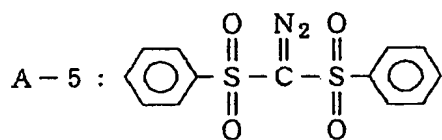
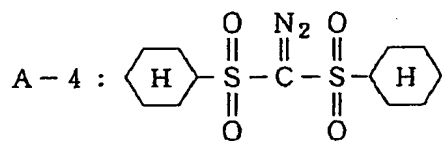
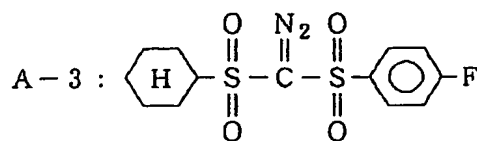
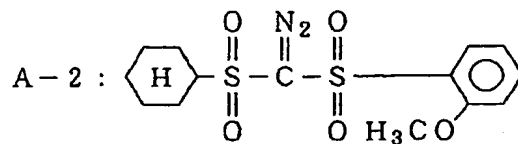
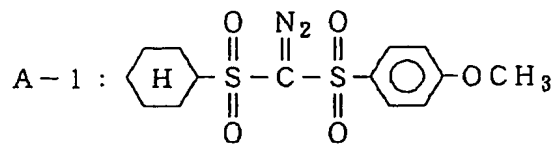
Mw 1000



a : b = 31 : 69 モル比

Mw 100000

〔酸発生剤〕



【 0 0 5 2 】

【発明の効果】本発明の感放射線性組成物は、その構成成分として特定のベース樹脂とスルホニルジアゾメタン

化合物を用いることにより、従来と同等以上の解像力を有するにもかかわらず実用上十分な感度を持ち、しかも耐熱性が著しく優れており、実用上極めて有用である。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 新実 高明  
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
 (72) 発明者 藤田 淳  
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
 三菱化学株式会社横浜総合研究所内